

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-237481

(43)Date of publication of application : 23.08.2002

(51)Int.Cl. H01L 21/304

B08B 3/08

B08B 3/10

C11D 7/08

C11D 7/26

C11D 7/32

C11D 7/60

C11D 17/00

F26B 5/04

(21)Application number : 2001-034337 (71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 09.02.2001 (72)Inventor : MASUDA KAORU

IIJIMA KATSUYUKI

SUZUKI TETSUO

KAWAKAMI NOBUYUKI

YAMAGATA MASAHIRO

(54) METHOD OF CLEANING MICROSCOPIC STRUCTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To establish a method of cleaning a microscopic structure, which finds cleaning components to display a high cleaning force by adding the cleaning components to a liquid carbon dioxide to show an excellent cleaning effect.

SOLUTION: The method of cleaning the microscopic structure is the one that

removes a material being adhered on the microscopic structure and this method of cleaning the microscopic structure is characterized in that a cleaning agent composition essentially containing a carbon dioxide, a cleaning component which is noncompatible to the carbon dioxide and a compatibilizing agent is turned into a fluid under a high pressure to bring the microscopic structure into contact with the fluid.

LEGAL STATUS [Date of request for examination] 06.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The washing approach of the fine structure object characterized by making into the shape of a fluid the cleaning agent constituent which is the washing approach for removing the matter adhering to a fine structure object, and contains an immiscible washing component and a compatibilizer in a carbon dioxide and a carbon dioxide in indispensable under high pressure, and contacting said fine structure object.

[Claim 2] The washing approach according to claim 1 that a carbon dioxide, a washing component, and a compatibilizer dissolve in homogeneity under high pressure, and have become fluid-like.

[Claim 3] The washing approach according to claim 1 that a carbon dioxide, a washing component, and a compatibilizer form an emulsification condition under high pressure, and have become fluid-like.

[Claim 4] The washing approach according to claim 1 to 3 that a washing component is an alkali.

[Claim 5] The washing approach according to claim 1 to 4 that alkalis are one or more sorts of compounds chosen from the group which consists of a quaternary ammonium hydroxide, a quaternary ammonium fluoride, alkylamine, alkanolamine, a hydroxylamine, and ammonium fluoride.

[Claim 6] The washing approach according to claim 1 to 5 that a compatibilizer is alcohol.

[Claim 7] The fine structure object characterized by being washed by the washing approach according to claim 1 to 6.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the washing approach for

carrying out exfoliation removal of the resist in a semi-conductor manufacture process etc. from a semi-conductor substrate, concerning the washing approach for the structure which has detailed irregularity (fine structure front face) on a front face like a semi-conductor substrate.

[0002]

[Description of the Prior Art] When carrying out pattern formation using a resist in a semi-conductor manufacture process, in order to remove discard and pollutants, such as a resist which becomes unnecessary after pattern formation, and the etching residue which is formed at the time of etching and remains, from a substrate, the wet washing approach which is immersed in exfoliation liquid and carries out the rinse of the semi-conductor substrate with alcohol or ultrapure water after that is adopted.

[0003] As exfoliation liquid, although the compound of an organic system or an inorganic system has been used The problem of the ability not to make exfoliation liquid permeate the crevice of the pattern made detailed according to causes, like the surface tension and viscosity of a liquid are high, Since there was a problem on which the heights of a pattern collapse by the capillary force produced in a gas-liquid interface, the cubical expansion by heating in the case of desiccation, etc. when drying exfoliation liquid and a rinse, recently, examination which uses the carbon dioxide of the supercritical of hypoviscosity

as exfoliation liquid or a rinse is made.

[0004] Since a detergency is insufficient if the solvent power over a pollutant is inadequate and it is independent although this carbon dioxide functions as a hypoviscosity solvent, it is indicated by JP,10-125644,A that additives, such as water or methane, and the surfactant which has a CF_x functional group may be further added to the carbon dioxide of a supercritical condition. Moreover, it is indicated by JP,8-101963,A that dimethyl sulfoxide, dimethylformamide, etc. may be added to a carbon dioxide.

[0005] However, when this invention person etc. inquires and resists which cannot exfoliate easily, such as a novolak mold phenol resin system resist, are formed even if it adds these additives, the exfoliation force is inadequate and there is room of an improvement.

[0006] moreover, the approach the organic system compound under ordinary pressure performs an exfoliation process, and a supercritical carbon dioxide performs the continuing rinse process is also proposed -- **** (JP,9-43857,A) -- since the exfoliation (washing) process is performed by ordinary pressure, the lack of penetrating power to a detailed pattern is not solved.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] So, in this invention, it hung up as a technical problem offering the washing approach which shows the cleaning

effect which found out the washing component which demonstrates a high detergency and was excellent in adding to a liquefied carbon dioxide.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The washing approach of this invention is the washing approach for removing the matter adhering to a fine structure object, and has a summary at the place to which the cleaning agent constituent which contains an immiscible washing component and a compatibilizer in a carbon dioxide and a carbon dioxide in indispensable is made into the shape of a fluid under high pressure, and said fine structure object is contacted.

[0009] When a carbon dioxide, a washing component, and a compatibilizer dissolve in homogeneity under high pressure and have become fluid-like, or when forming an emulsification condition under high pressure and having become fluid-like, a cleaning effect with good all is acquired.

[0010] As the above-mentioned washing component, an alkali is desirable and it is desirable that they are one or more sorts of compounds chosen from the group which consists of a quaternary ammonium hydroxide, a quaternary ammonium fluoride, alkylamine, alkanolamine, a hydroxylamine, and ammonium fluoride especially. Moreover, as a compatibilizer, alcohol or an alkyl sulfoxide is the optimal.

[0011] After the washing process by the cleaning agent constituent is completed,

it is desirable succeedingly to perform the 1st rinse process by the carbon dioxide and the compatibilizer and the 2nd rinse process only by the carbon dioxide under high pressure. In addition, the fine structure object washed by the washing approach of this invention is also included in this invention.

[0012]

[Embodiment of the Invention] Although the object of the washing approach of this invention is a fine structure object, for example, the structure in which detailed irregularity like the semi-conductor substrate before resist exfoliation was formed is illustrated, it is not limited to a semi-conductor substrate, but if it is discontinuous or a washing object with which the continuation layer forms or remains of dissimilar material, it can consider as the object of the washing approach of this invention on various base materials, such as a metal, plastics, and ceramics.

[0013] By the washing approach of this invention, the greatest description is in a carbon dioxide in consideration of the point that a detergency is inadequate, only with a high-pressure carbon dioxide at the place which uses together with a high-pressure carbon dioxide an immiscible washing component and the compatibilizer which can turn into an assistant which makes a carbon dioxide dissolve or homogeneity distribute this washing component as a cleaning agent constituent. Using a carbon dioxide with high pressure here has a high diffusion

coefficient, and it is because the dissolved contamination can be distributed in a medium, and when it is further made high pressure and is made supercritical fluid, it is because it comes to have the middle property of a gas and a liquid and a detailed pattern part can be permeated now one layer of nearby. What is necessary is here, for high pressure to mean 5 or more MPas, and just to be 31 degrees C and 7.1 MPas or more, for considering as supercritical fluid.

[0014] As a washing component mixed by the carbon dioxide, it does not dissolve in a carbon dioxide, and if it is the compound which can remove a pollutant from a fine structure object, it will not be limited especially. The compound which dissolves in a carbon dioxide, namely, presents the transparent mixed state to a carbon dioxide and homogeneity under high pressure made it requirements not to dissolve in a carbon dioxide, and the high compound of washing capacity is because it was not found out in an invention-in-this-application person's etc. examination.

[0015] As a washing component, a basic compound is desirable. It thinks because there is an operation which hydrolyzes the high polymer used abundantly at a resist. One or more sorts of compounds chosen from the group which consists of a quaternary ammonium hydroxide, a quaternary ammonium fluoride, alkylamine, alkanolamine, a hydroxylamine (NH_2OH), and ammonium fluoride (NH_4F) as an example of a basic compound have highly desirable

washing capacity. When removing especially the novolak mold phenol resin system resist which is the difficulty exfoliation matter from a semi-conductor substrate and a detergency is needed most, it is desirable as a washing component to choose any one or more sorts of a quaternary ammonium hydroxide, a quaternary ammonium fluoride, a hydroxylamine, and the ammonium fluoride.

[0016] As a desirable example of a quaternary ammonium hydroxide, tetramethylammonium hydroxide, hydroxylation tetraethylammonium, hydroxylation tetrapropylammonium, hydroxylation tetrabutylammonium, and [HOCH₂CH₂ choline (CH₃) N³] +OH⁻ is mentioned.

[0017] As a desirable example of a quaternary ammonium fluoride, tetramethylammonium fluoride and tetraethylammonium fluoride and tetrapropylammonium fluoride and tetrabutylammonium fluoride and HOCH₂CH₂ choline N³ [fluoride (CH₃)] +F⁻ is mentioned.

[0018] As a desirable example of alkylamine, fatty amines, such as monomethylamine, dimethylamine, a trimethylamine, ethylamine, diethylamine, triethylamine, propylamine, a dipropyl amine, and tripropylamine, are mentioned. Monoethanolamine, diethanolamine, and triethanolamine are mentioned as a desirable example of alkanolamine.

[0019] As for a washing component, being contained more than 0.01 mass % is

desirable among cleaning agent constituent 100 mass %. It is more than 0.05 mass % more preferably. However, when it is made to contain exceeding 8 mass %, it is desirable to make the amount of a compatibilizer below into 8 mass %, since there is a possibility that a multi-kink colander may not be obtained, but the amount of a carbon dioxide may decrease as a result, and permeability may worsen. A more desirable upper limit is 4 mass % preferably to 6 mass % and a pan.

[0020] the above-mentioned washing component is independent -- or even if two or more sorts are mixed, it will not dissolve to a carbon dioxide but will separate into the phase of a carbon dioxide, and the phase of a washing component. For this reason, a compatibilizer is contained in the cleaning agent constituent of this invention in indispensable as the 3rd component. The "compatibilizer" in this invention is a compound which has compatibility to both the carbon dioxide and the washing component, and if there is no compatibilizer, a compound with which a cleaning agent constituent (a carbon dioxide, a washing component, and compatibilizer) dissolves in homogeneity under high pressure, and it becomes fluid-like by existence of a compatibilizer, or the carbon dioxide and washing component which carry out two-phase separation form an emulsification condition, and become fluid-like will be called compatibilizer. Although the direction of the fluid of transparence which dissolved in

homogeneity is considered that the penetrating power to a detailed pattern is high, if it is the fluid which forms a particle smaller than spacing of the heights of a detailed pattern, or the width of face of a crevice, and is presenting the emulsification condition, in order to demonstrate washing capacity enough, you may be in such an emulsification condition.

[0021] Although it will not be limited as a compatibilizer especially if an alkali can be made to compatibility-ize with a carbon dioxide, alcohol and an alkyl sulfoxide are mentioned as a desirable thing. As an example of alcohol, a methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, the diethylene-glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, and hexafluoro isopropanol are mentioned. Especially, a methanol, ethanol, and isopropanol are excellent in the compatibility-ized operation, and desirable. Moreover, as an alkyl sulfoxide, dimethyl sulfoxide is desirable.

[0022] As for a compatibilizer, it is desirable to choose a class or to fluctuate the amount used according to the class and amount of a washing component. the amount of a washing component -- receiving -- a compatibilizer -- more than 5 mass twice -- what is necessary is for a carbon dioxide and a uniform and transparent dissolution condition to be easy to be shown, and just to choose a compatibilizer suitably in the range of 10 - 50 mass % so that it may be in the penetrant remover condition of a request of either an emulsification condition or

a dissolution condition if it exists When a compatibilizer exceeds 50 mass %, there is a possibility that the amount of a carbon dioxide may decrease as a result, and permeability may worsen.

[0023] The concrete approach for washing using the cleaning agent constituent which consists of the carbon dioxide and washing component which were explained above, and a compatibilizer is hereafter explained using a drawing.

Drawing 1 is an example of the washing station for enforcing the washing approach of this invention. 1 -- a carbon-dioxide bomb and 2 -- a carbon-dioxide liquid-sending pump and 3 -- a washing component tank and 4 -- for a compatibilizer tank and 7, as for a change bulb and 9, a compatibilizer liquid-sending pump and 8 are [a washing component liquid-sending pump and 5 / a change bulb and 6 / a high pressure vessel and 10] thermostats. First, a washing object is put in into a high pressure vessel 9. Subsequently, a high pressure vessel 9 is set as predetermined temperature with a thermostat 10, supplying a carbon dioxide to a high pressure vessel 9 with a pump 2, and adjusting a pressure from the liquefaction carbon-dioxide bomb 1. It may replace with a thermostat 10 and a thing with heating apparatus may be used as a high pressure vessel 9. Subsequently, a washing process starts by introducing a washing component and a compatibilizer from each tank 3 and 6 to a high pressure vessel 9 using pumps 4 and 7. At this time, feeding of a carbon dioxide,

a washing component, and a compatibilizer may be a batch type to which what is performed continuously stops feeding in the phase which reached the predetermined pressure, or any are sufficient as it.

[0024] A washing process is performed at 31-120 degrees C. If lower than 31 degrees C, that washing is completed will take time amount and effectiveness will become low, but even if it exceeds 120 degrees C, when improvement in washing effectiveness is not accepted, it is useless in energy. 5-30MPa of a pressure is desirable and it is good to carry out by 7.1-20MPa more preferably. Although what is necessary is just to change suitably the time amount which washing takes according to the magnitude of a washing object, the amount of a pollutant, etc., it is enough in several minutes - about dozens of minutes.

[0025] A rinse process is performed after washing. At a rinse process, since it is possible to deposit if the solution after washing in which a resist etc. is intermingled is suddenly mixed only with a carbon dioxide, the 1st rinse process by the mixture of a carbon dioxide and a compatibilizer is performed first. What is necessary is just to make the solution after washing draw from a high pressure vessel 9 according to the amount of installation (for a flow meter 12 to be checked), changing feeding of a washing component and specifically introducing a stop, and a carbon dioxide and a compatibilizer to a high pressure vessel 9 by the bulb 5. The thing which you reduce the amount of feeding of a compatibilizer

and is made to fill up only a carbon dioxide with a rinse process into a high pressure vessel 9 finally gradually or gradually using the change bulb 8 (the 2nd rinse process) and which are made like is desirable. It is because desiccation is easy. In the carbon-dioxide recovery process which consists for example, of vapor-liquid-separation equipment etc., since it is separable into a gas carbon dioxide and a liquefied component, the liquid drawn at the washing process and the rinse process can collect and reuse each component.

[0026] If the interior of a high pressure vessel 9 is made into ordinary pressure, since most carbon dioxides will become a gas in an instant and after rinse process termination will evaporate by the pressure regulating valve 11, washing objects, such as a substrate, are dried without [without silverfish etc. arises on the front face, and] destroying a detailed pattern.

[0027]

[Example] Although this invention is further explained in full detail according to an example below, the following example does not restrict this invention and all the things done for modification implementation in the range which does not deviate from before and the after-mentioned meaning are included by the technical range of this invention. In addition, unless it refuses especially, the "section" shows the "mass section" and "mass %" is shown"%."

[0028] the example 1 of an experiment -- the washing component was first

examined under ordinary pressure. After it formed SiO₂ film on Si substrate and applied the novolak mold phenol resin system resist on it, the development of the sample used as a washing object was carried out, patterning of it was carried out and what performed dry etching by fluorine system gas further, and formed the detailed pattern was used for it. The washing component and the above-mentioned sample which were shown in Table 1 were paid to the container, and it was immersed for 20 minutes under the ordinary pressure ambient atmosphere at 40-100 degrees C (it heats, when it is hard to exfoliate). When an immersion experiment was conducted only of a washing component, the rate of exfoliation of a resist made O x and 90% or more of thing for the thing of under 90% (after-mentioned). Moreover, even if it used the solution which diluted the washing component with dimethyl sulfoxide etc. 100 times, the rate of resist exfoliation made O 90% or more of thing. A result is shown in Table 1. In addition, ammonium fluoride conducted the immersion experiment with the solution (1%) by the mixed solvent of water and dimethylformamide (1:9) by ordinary temperature for the solid-state. Moreover, the rate of resist exfoliation is a rate of surface ratio which checked and computed under the microscope the area of the part into which the resist exfoliated to the area which had adhered from the first.

[Table 1]

洗浄成分候補	洗浄状態
アセトン	×
ジメチルホルムアミド	×
ジメチルスルホキシド	×
N-メチル-2-ピロリドン	×
プロピレンカーボネート	×
メチルアミン	○
エチルアミン	○
モノエタノールアミン	○
TMAH ^{*1}	◎
コリン	◎
ヒドロキシルアミン	◎
フッ化アンモニウム ^{*2}	◎

* 1: 水酸化テトラメチルアンモニウム

* 2: 水とジメチルホルムアミド(1:9)の混合溶媒による1%溶液

[0030] The washing capacity excellent in a quaternary ammonium hydroxide, a quaternary ammonium fluoride, a hydroxylamine, and especially ammonium

fluoride was shown, and, subsequently alkylamine and alkanolamine showed good washing capacity so that clearly from Table 1.

[0031] The effectiveness of a compatibilizer was examined using the equipment shown in example of experiment 2 drawing 2 . While feeding the carbon dioxide into the high pressure vessel 17 to which the glass window 18 was attached with the pump 14 from the carbon-dioxide bomb 13 and carrying out the pressure up to it to 20MPa(s), the internal temperature of a high pressure vessel 17 was set as 80 degrees C with the thermostat 19. The liquid mixed beforehand was fed into the high pressure vessel 17 with the pump 16 from the tank 15 so that it might become the rate (it expressed as the concentration within a high pressure vessel) which showed the washing component and the compatibilizer in Table 2, tales-doses discharge of the carbon dioxide was carried out at coincidence, and the pressure was maintained to 20MPa(s). In this condition, when a carbon dioxide, and a washing component and a compatibilizer do not melt together, two-phase separation is carried out to the phase of a carbon dioxide, and the mixed phase of a washing component and a compatibilizer. Seeing from the glass window, what is carrying out two-phase separation evaluated as O x and the thing which has not carried out two-phase separation, and showed the result in Table 2.

[0032]

[Table 2]

実験 No.	洗浄成分		相溶化剤		相溶性 観察結果
	種類	質量%	種類	質量%	
1	TMAH ^{*1}	1. 21	エタノール	22. 1	○
2	TMAH ^{*1}	1. 50	ジメチルスル ホキシド	30. 0	○
3	TBAH ^{*2}	0. 40	エタノール	38. 1	○
4	コリン	0. 05	メタノール	20. 0	○
5	コリン	1. 76	エタノール	35. 3	○
6	コリン	0. 25	エタノール	24. 0	○
7	コリン	0. 29	IPA ^{*3}	27. 9	○
8	コリン	0. 39	DEGMA ^{*4}	38. 3	○
9	モノエタノール アミン	0. 05	エタノール	25. 0	○
10	なし		なし		○
11	なし		エタノール	20. 0	○
12	コリン	0. 05	なし		×

* 1: 水酸化テトラメチルアンモニウム

* 2: 水酸化テトラブチルアンモニウム

* 3: イソプロパノール

* 4: ジエチレングリコールモノメチルエーテル

[0033] Although two-phase separation of the example (experiment No.10) of only a carbon dioxide and the example (experiment No.11) which added only the compatibilizer to the carbon dioxide naturally had not been carried out from Table 2, the example (experiment No.12) by which the compatibilizer is not

added was divided into the two phase. However, in experiment No.1-9 which are an example of this invention, each became a transparent homogeneity solution and the effectiveness of a compatibilizer was checked.

[0034] Using the equipment shown in example of experiment 3 drawing 1 , the washing component and the compatibilizer were changed, as shown in Table 3, and the washing experiment of the sample created in the example 1 of an experiment was conducted. O and 60% or more were made into O, and 10% or less was made into x for the time when the resist had exfoliated 90% or more.

[0035]

[Table 3]

実験 No.	洗浄成分		相溶化剤		剥離状態
	種類	質量%	種類	質量%	
13	コリン	0. 05	エタノール	20. 0	○
14	コリン	1. 70	エタノール	35. 3	◎
15	TMAH ^{*1}	1. 21	メタノール	22. 2	◎
16	TMAH ^{*1}	1. 50	ジメチルスル ホキシド	30. 0	◎
17	なし		なし		×
18	なし		エタノール	20. 0	×
19	なし		ジメチルスル ホキシド	30. 0	×

* 1:水酸化テトラメチルアンモニウム

[0036] Although the resist has exfoliated finely, by experiment No.18-19 without experiment No.17 and the washing component of only a carbon dioxide, quite many resists remained experiment No.13-16 equivalent to the example of this invention.

[0037]

[Effect of the Invention] According to the washing approach of this invention, the point that a detergency is inadequate is taken into consideration only with a liquefied carbon dioxide. Since a washing component immiscible to a carbon dioxide and the compatibilizer which can turn into an assistant which makes a carbon dioxide dissolve or homogeneity distribute this washing component are used together with a carbon dioxide as a cleaning agent constituent The matter adhering to a fine structure object, for example, the resist film which became the needlessness on a semi-conductor substrate, an etching polymer, etc. can be easily removed now.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the explanatory view showing an example of the washing station

for enforcing the washing approach of this invention.

[Drawing 2] It is the explanatory view of the washing station used in the example

2 of an experiment.

[Description of Notations]

1 13 Carbon-dioxide bomb

2 14 Carbon-dioxide liquid-sending pump

3 Washing Component Tank

4 Washing Component Liquid-Sending Pump

5 Change Bulb

6 Compatibilizer Tank

7 Compatibilizer Liquid-Sending Pump

8 Change Bulb

9 17 High pressure vessel

10 19 Thermostat

11 Pressure Regulating Valve

12 Flowmeter

18 Glass Window

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-237481

(P2002-237481A)

(43) 公開日 平成14年8月23日 (2002.8.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 L 21/304	6 4 7	H 0 1 L 21/304	6 4 7 Z 3 B 2 0 1
			6 4 7 A 3 L 1 1 3
	6 5 1		6 5 1 K 4 H 0 0 3
B 0 8 B 3/08		B 0 8 B 3/08	Z
3/10		3/10	Z
審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-34337 (P2001-34337)

(22) 出願日 平成13年2月9日 (2001.2.9)

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号

(72) 発明者 増田 薫

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会

社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 飯島 勝之

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会

社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(74) 代理人 100067828

弁理士 小谷 悦司 (外1名)

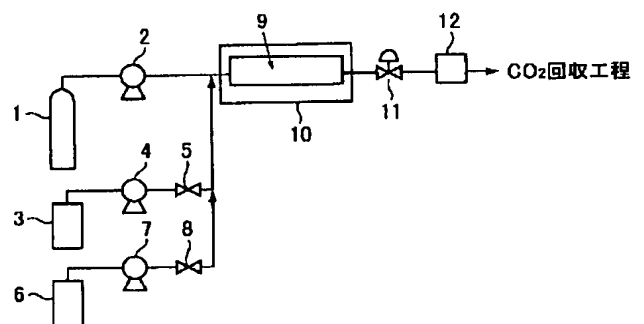
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細構造体の洗浄方法

(57) 【要約】

【課題】 液状の二酸化炭素に添加することで高い洗浄力を発揮する洗浄成分を見出して、優れた洗浄効果を示す洗浄方法を確立する。

【解決手段】 微細構造体に付着している物質を除去するための洗浄方法であって、二酸化炭素と、二酸化炭素に非相溶である洗浄成分と、相溶化剤とを必須的に含む洗浄剤組成物を、高圧下で流体状にして前記微細構造体を接触させることを特徴とする微細構造体の洗浄方法である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 微細構造体に付着している物質を除去するための洗浄方法であって、二酸化炭素と、二酸化炭素に非相溶である洗浄成分と、相溶化剤とを必須的に含む洗浄剤組成物を、高压下で流体状にして前記微細構造体を接触させることを特徴とする微細構造体の洗浄方法。

【請求項2】 二酸化炭素と洗浄成分と相溶化剤とが、高压下で均一に溶解して流体状となっている請求項1に記載の洗浄方法。

【請求項3】 二酸化炭素と洗浄成分と相溶化剤とが、高压下で乳化状態を形成し流体状となっている請求項1に記載の洗浄方法。

【請求項4】 洗浄成分が、塩基性物質である請求項1～3のいずれかに記載の洗浄方法。

【請求項5】 塩基性物質が、第四級アンモニウム水酸化物、第四級アンモニウムフッ化物、アルキルアミン、アルカノールアミン、ヒドロキシルアミンおよびフッ化アンモニウムよりなる群から選択される1種以上の化合物である請求項1～4のいずれかに記載の洗浄方法。

【請求項6】 相溶化剤がアルコールである請求項1～5のいずれかに記載の洗浄方法。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の洗浄方法によって洗浄されたことを特徴とする微細構造体。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体基板のような表面に微細な凹凸（微細構造表面）を有する構造体に対する洗浄方法に関し、例えば半導体製造プロセスにおけるレジスト等を半導体基板から剥離除去するための洗浄方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体製造プロセスの中でレジストを用いてパターン形成する場合、パターン形成後に不要となるレジストや、エッチングの時に形成されて残存してしまうエッチング残留物等の不要物・汚染物質を基板から除去するため、半導体基板を剥離液に浸漬し、その後アルコールや超純水によってリンスする湿式洗浄方法が採用されている。

【0003】剥離液としては、有機系や無機系の化合物が用いられてきたが、液体の表面張力や粘度が高い等の原因によって、微細化されたパターンの凹部に剥離液を浸透させることができないという問題や、剥離液やリンス液を乾燥させる際に、気液界面に生じる毛管力や乾燥の際の加熱による体積膨張等によってパターンの凸部が倒壊してしまう問題等があったため、最近では、低粘度の超臨界の二酸化炭素を剥離液またはリンス液として使用する検討がなされている。

【0004】この二酸化炭素は低粘度溶媒として機能するものの、汚染物質に対する溶解力が不十分であり、単独では洗浄力が不足するため、例えば、特開平10-1

25644号には、超臨界状態の二酸化炭素に、さらに、水あるいはメタン等の添加剤や、 CF_x 官能基を有する界面活性剤を加えても良いことが記載されている。また、特開平8-101963号には、ジメチルスルホキシドやジメチルホルムアミド等を二酸化炭素に添加してもよいことが開示されている。

【0005】しかしながら、本発明者等が検討したところ、これらの添加剤を添加しても、ノボラック型フェノール樹脂系レジスト等の剥離にくいレジストが形成されている場合は、剥離力が不十分であり、改善の余地がある。

【0006】また、剥離工程は常圧下の有機系化合物で行い、続くリンス工程を超臨界二酸化炭素で行う方法も提案されている（特開平9-43857号）が、剥離（洗浄）工程は常圧で行われているため、微細パターンへの浸透力不足は解決されていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明では、液状の二酸化炭素に添加することで高い洗浄力を発揮する洗浄成分を見出して、優れた洗浄効果を示す洗浄方法を提供することを課題として掲げた。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の洗浄方法は、微細構造体に付着している物質を除去するための洗浄方法であって、二酸化炭素と、二酸化炭素に非相溶である洗浄成分と、相溶化剤とを必須的に含む洗浄剤組成物を高压下で流体状にして前記微細構造体を接触させるところに要旨を有する。

【0009】二酸化炭素と洗浄成分と相溶化剤とが、高压下で均一に溶解して流体状となっている場合、あるいは、高压下で乳化状態を形成し流体状となっている場合、いずれも良好な洗浄効果が得られる。

【0010】上記洗浄成分としては塩基性物質が好ましく、特に、第四級アンモニウム水酸化物、第四級アンモニウムフッ化物、アルキルアミン、アルカノールアミン、ヒドロキシルアミンおよびフッ化アンモニウムよりなる群から選択される1種以上の化合物であることが好ましい。また、相溶化剤としては、アルコールもしくはアルキルスルホキシドが最適である。

【0011】洗浄剤組成物による洗浄工程が終了した後に、引き続き高压下で、二酸化炭素と相溶化剤とによる第1リンス工程と、二酸化炭素のみによる第2リンス工程を行うことが好ましい。なお、本発明には、本発明の洗浄方法によって洗浄された微細構造体も含まれる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の洗浄方法の対象は微細構造体であり、例えばレジスト剥離前の半導体基板のような微細な凹凸が形成された構造体が例示されるが、半導体基板に限定されず、金属、プラスチック、セラミックス等の各種基材の上に、異種物質の非連続または連続層

が形成もしくは残留しているような洗浄対象物であれば、本発明の洗浄方法の対象とすることができる。

【0013】本発明の洗浄方法では、高压の二酸化炭素だけでは洗浄力が不十分である点を考慮して、二酸化炭素に非相溶である洗浄成分と、この洗浄成分を二酸化炭素に溶解もしくは均一分散させる助剤となり得る相溶化剤とを、洗浄剤組成物として高压の二酸化炭素と併用するところに最大の特徴がある。ここで、二酸化炭素を高压で利用するのは、拡散係数が高く、溶解した汚染物を媒体中に分散することができるためであり、さらに高压にして超臨界流体にした場合には、気体と液体の中間の性質を有するようになって微細なパターン部分にもより一層浸透することができるようになるためである。ここで、高压とは5MPa以上を意味し、超臨界流体とするには31℃、7.1MPa以上とすればよい。

【0014】二酸化炭素に混合される洗浄成分としては、二酸化炭素に溶解せず、汚染物質を微細構造体から除去できる化合物であれば、特に限定されない。二酸化炭素に溶解しないことを要件としたのは、二酸化炭素に溶解する、すなわち高压下で二酸化炭素と均一に透明な混合状態を呈する化合物で、かつ洗浄能力の高い化合物は、本願発明者等の検討では見出されなかったためである。

【0015】洗浄成分としては塩基性化合物が好ましい。レジストに多用される高分子物質を加水分解する作用があるためと考えられる。塩基性化合物の具体例としては、第四級アンモニウム水酸化物、第四級アンモニウムフッ化物、アルキルアミン、アルカノールアミン、ヒドロキシルアミン(NH_2OH)およびフッ化アンモニウム(NH_4F)よりなる群から選択される1種以上の化合物が、洗浄能力が高く好ましい。特に、難剥離物質であるノボラック型フェノール樹脂系レジストを半導体基板から除去する場合等、最も洗浄力が必要とされる場合には、洗浄成分として、第四級アンモニウム水酸化物、第四級アンモニウムフッ化物、ヒドロキシルアミン、フッ化アンモニウムのいずれか1種以上を選択することが好ましい。

【0016】第四級アンモニウム水酸化物の好ましい具体例としては、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、コリン $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{OH}^-$ が挙げられる。

【0017】第四級アンモニウムフッ化物の好ましい具体例としては、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラエチルアンモニウム、フッ化テトラプロピルアンモニウム、フッ化テトラブチルアンモニウム、フッ化コリン $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{F}^-$ が挙げられる。

【0018】アルキルアミンの好ましい具体例としては、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミ

ン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミン等の脂肪族アミンが挙げられる。アルカノールアミンの好ましい具体例としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンが挙げられる。

【0019】洗浄成分は、洗浄剤組成物100質量%中、0.01質量%以上含まれていることが好ましい。より好ましくは0.05質量%以上である。ただし8質量%を超えて含有させると、相溶化剤の量を多くせざるを得ず、結果的に二酸化炭素の量が少なくなって浸透性が悪くなる恐れがあるので、8質量%以下とすることが好ましい。より好ましい上限は6質量%、さらに好ましくは4質量%である。

【0020】上記洗浄成分は、単独あるいは2種以上混合しても、二酸化炭素に対して溶解せず、二酸化炭素の相と洗浄成分の相とに分離してしまう。このため、本発明の洗浄剤組成物には、第3の成分として相溶化剤が必須的に含まれる。本発明における「相溶化剤」とは、二酸化炭素と洗浄成分との両方に対し親和性を有している化合物であり、相溶化剤がなければ二相分離する二酸化炭素と洗浄成分が、相溶化剤の存在によって、高压下で洗浄剤組成物(二酸化炭素と洗浄成分と相溶化剤)が均一に溶解して流体状となるか、あるいは乳化状態を形成し流体状となるような化合物を相溶化剤という。均一に溶解した透明の流体の方が微細パターンへの浸透力が高いと考えられるが、微細パターンの凸部同士の間隔あるいは凹部の幅よりも小さな粒子を形成して乳化状態を呈している流体であれば、充分洗浄能力を発揮するため、このような乳化状態であっても構わない。

【0021】相溶化剤としては、塩基性物質を二酸化炭素と相溶化させることができれば特に限定されないが、アルコールおよびアルキルスルホキシドが好ましいものとして挙げられる。アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ヘキサフルオロイソプロパノールが挙げられる。中でも、メタノール、エタノール、イソプロパノールが、相溶化作用に優れていて、好ましい。また、アルキルスルホキシドとしてはジメチルスルホキシドが好ましい。

【0022】相溶化剤は、洗浄成分の種類および量に応じて、種類を選択したり使用量を増減することが好ましい。洗浄成分の量に対し、相溶化剤が5質量倍以上存在していると、二酸化炭素と均一で透明な溶解状態を示し易く、乳化状態または溶解状態のいずれかの所望の洗浄液状態になるように、相溶化剤を10~50質量%の範囲で適宜選択すればよい。相溶化剤が50質量%を超えると、結果的に二酸化炭素の量が少なくなって浸透性が

悪くなる恐れがある。

【0023】以上説明した二酸化炭素と洗浄成分と相溶化剤からなる洗浄剤組成物を用いて洗浄するための具体的な方法を、以下、図面を用いて説明する。図1は、本発明の洗浄方法を実施するための洗浄装置の一例である。1は二酸化炭素ポンプ、2は二酸化炭素送液ポンプ、3は洗浄成分タンク、4は洗浄成分送液ポンプ、5は切り替えバルブ、6は相溶化剤タンク、7は相溶化剤送液ポンプ、8は切り替えバルブ、9は高压容器、10は恒温槽である。まず、洗浄対象物を高压容器9の中に入れる。次いで、液化二酸化炭素ポンプ1から、ポンプ2で二酸化炭素を高压容器9へと供給して圧力を調整しながら、恒温槽10により高压容器9を所定の温度に設定する。恒温槽10に代えて、高压容器9として加熱装置付きのものを用いても良い。次いで、洗浄成分と相溶化剤をそれぞれのタンク3および6から、ポンプ4および7を用いて高压容器9へ導入することにより、洗浄工程が始まる。このとき、二酸化炭素、洗浄成分、相溶化剤の送給は、連続的に行うものでも、所定の圧力に達した段階で送給を止めるパッチ式であっても、いずれでも良い。

【0024】洗浄工程は、31～120℃で行う。31℃よりも低いと、洗浄が終了するのに時間がかかり、効率が低くなるが、120℃を超えても洗浄効率の向上が認められない上、エネルギー的に無駄である。圧力は、5～30MPaが好ましく、より好ましくは7.1～20MPaで行うとよい。洗浄に要する時間は、洗浄対象物の大きさや汚染物質の量等に応じて適宜変更すればよいが、数分～数十分程度で充分である。

【0025】洗浄を行った後は、リンス工程を行う。リンス工程では、レジスト等が混在する洗浄後の溶液を、いきなり二酸化炭素のみと混合すると析出することが考えられるため、まず二酸化炭素と相溶化剤との混合物による第1リンス工程を行う。具体的には、洗浄成分の送給を切り替えバルブ5によって止め、二酸化炭素と相溶化剤を高压容器9へ導入しながら、導入量に応じて（流量計12をチェックしても良い）、洗浄後の溶液を高压容器9から導出させればよい。リンス工程では、切り替えバルブ8を用いて、徐々にまたは段階的に、相溶化剤の送給量を低減させ、最終的には二酸化炭素のみを高压容器9に充填させる（第2リンス工程）ようにすることが好ましい。乾燥が容易だからである。洗浄工程およびリンス工程で導出された液体は、例えば気液分離装置等からなる二酸化炭素回収工程において、ガス状二酸化炭素と、液状成分とに分離できるので、各成分を回収して再利用することが可能である。

【0026】リンス工程終了後は、圧力調整弁11によって、高压容器9の内部を常圧にすると、二酸化炭素は、ほとんど瞬時に気体になって蒸発するので、基板等の洗浄対象物は、その表面にシミ等が生じることもな

く、また、微細パターンが破壊されることもなく、乾燥する。

【0027】

【実施例】以下実施例によって本発明をさらに詳述するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは全て本発明の技術範囲に包含される。なお、特に断らない限り、「部」は「質量部」、「%」は「質量%」を示す。

【0028】実験例1

まず、常圧下で洗浄成分の検討を行った。洗浄対象物となる試料は、Si基板上にSiO₂膜を形成し、その上にノボラック型フェノール樹脂系レジストを塗布した後、現像処理してパターンニングし、さらにフッ素系ガスによるドライエッチングを行って微細パターンを形成したものをを用いた。表1に示した洗浄成分と上記試料を容器に入れ、常圧雰囲気下、40～100℃（剥離ににくい場合に加熱）で20分間浸漬した。洗浄成分のみで浸漬実験を行ったとき、レジストの剥離率が90%（後述）未満のものを×、90%以上のものを○とした。また、洗浄成分をジメチルスルホキシド等で100倍に希釈した溶液を用いても、レジスト剥離率が90%以上のものを◎とした。結果を表1に示す。なお、フッ化アンモニウムは常温で固体のため、水とジメチルホルムアミド（1：9）との混合溶媒による溶液（1%）で浸漬実験を行った。また、レジスト剥離率は、レジストが元々付着していた面積に対して、剥離した部分の面積を顕微鏡で確認して算出した面積比率である。

【0029】

【表1】

洗浄成分候補	洗浄状態
アセトン	×
ジメチルホルムアミド	×
ジメチルスルホキシド	×
N-メチル-2-ピロリドン	×
プロピレンカーボネート	×
メチルアミン	○
エチルアミン	○
モノエタノールアミン	○
TMAH*1	◎
コリン	◎
ヒドロキシルアミン	◎
フッ化アンモニウム*2	◎

*1: 水酸化テトラメチルアンモニウム

*2: 水とジメチルホルムアミド(1:9)の混合溶媒による1%溶液

【0030】表1から明らかなように、第四級アンモニ

ウム水酸化物、第四級アンモニウムフッ化物、ヒドロキシルアミン、フッ化アンモニウムが特に優れた洗浄能力を示し、次いで、アルキルアミン、アルカノールアミンが良好な洗浄能力を示した。

【0031】実験例2

図2に示した装置を用いて、相溶化剤の効果を検討した。ガラス窓18の付いた高压容器17に二酸化炭素ポンプ13から二酸化炭素をポンプ14により送給して20MPaまで昇圧すると共に、恒温槽19で高压容器17の内部温度を80℃に設定した。洗浄成分と相溶化剤とを表2に示した割合（高压容器内での濃度で表示し

た）になるように予め混合した液を、タンク15からポンプ16で高压容器17に送給し、同時に二酸化炭素を同量排出し、圧力を20MPaに維持した。この状態で、二酸化炭素と、洗浄成分および相溶化剤とが溶け合わない場合、二酸化炭素の相と、洗浄成分と相溶化剤との混合相とに二相分離する。ガラス窓から見て、二相分離しているものは×、二相分離していないものは○として評価し、その結果を表2に示した。

【0032】

【表2】

実験 No.	洗浄成分		相溶化剤		相溶性 観察結果
	種類	質量%	種類	質量%	
1	TMAH* ¹	1.21	エタノール	22.1	○
2	TMAH* ¹	1.50	ジメチルスルホキシド	30.0	○
3	TBAH* ²	0.40	エタノール	38.1	○
4	コリン	0.05	メタノール	20.0	○
5	コリン	1.76	エタノール	35.3	○
6	コリン	0.25	エタノール	24.0	○
7	コリン	0.29	IPA* ³	27.9	○
8	コリン	0.39	DEGMA* ⁴	38.3	○
9	モノエタノールアミン	0.05	エタノール	25.0	○
10	なし		なし		○
11	なし		エタノール	20.0	○
12	コリン	0.05	なし		×

*1:水酸化テトラメチルアンモニウム

*2:水酸化テトラブチルアンモニウム

*3:イソプロパノール

*4:ジエチレングリコールモノメチルエーテル

【0033】表2から、二酸化炭素のみの例（実験No. 10）、二酸化炭素に相溶化剤のみを添加した例（実験No. 11）は、当然二相分離していなかったが、相溶化剤が添加されていない例（実験No. 12）は、二相に分離した。しかし、本発明例である実験No. 1～9では、いずれも透明な均一溶液となり、相溶化剤の効果が確認された。

【0034】実験例3

図1に示した装置を用いて、洗浄成分と相溶化剤を表3に示したように変えて、実験例1で作成した試料の洗浄実験を行った。レジストが90%以上剥離できていた時を◎、60%以上を○、10%以下を×とした。

【0035】

【表3】

実験 No.	洗浄成分		相溶化剤		剥離状態
	種類	質量%	種類	質量%	
13	コリン	0.05	エタノール	20.0	○
14	コリン	1.70	エタノール	35.3	◎
15	TMAH*1	1.21	メタノール	22.2	◎
16	TMAH*1	1.50	ジメチルスル ホキシド	30.0	◎
17	なし		なし		×
18	なし		エタノール	20.0	×
19	なし		ジメチルスル ホキシド	30.0	×

*1:水酸化テトラメチルアンモニウム

【0036】本発明例に相当する実験No. 13～16では、レジストがきれいに剥離できたが、二酸化炭素のみの実験No. 17および洗浄成分のない実験No. 18～19では、レジストがかなり多く残っていた。

【0037】

【発明の効果】本発明の洗浄方法によれば、液状の二酸化炭素だけでは洗浄力が不充分である点を考慮して、二酸化炭素に非相溶である洗浄成分と、この洗浄成分を二酸化炭素に溶解もしくは均一分散させる助剤となり得る相溶化剤とを、洗浄剤組成物として二酸化炭素と併用するので、微細構造体に付着した物質、例えば半導体基板上の不要になったレジスト膜やエッチングポリマー等を容易に除去することができるようになった。

【図面の簡単な説明】

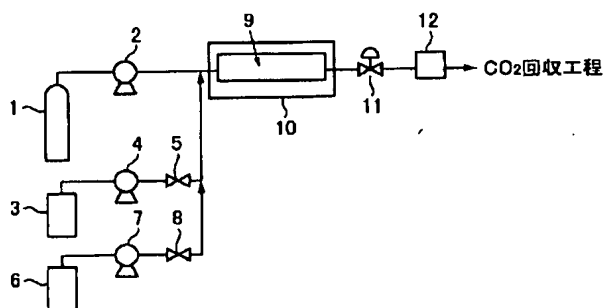
【図1】本発明の洗浄方法を実施するための洗浄装置の一例を示す説明図である。

【図2】実験例2において用いた洗浄装置の説明図である。

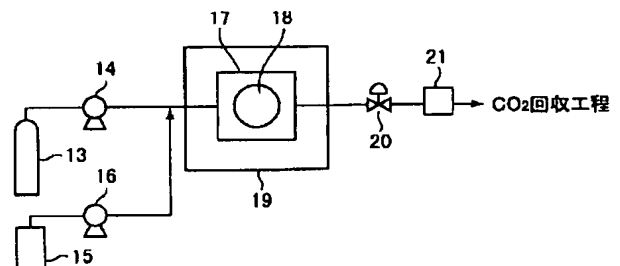
【符号の説明】

- 1、13 二酸化炭素ポンプ
- 2、14 二酸化炭素送液ポンプ
- 3 洗浄成分タンク
- 4 洗浄成分送液ポンプ
- 5 切り替えバルブ
- 6 相溶化剤タンク
- 7 相溶化剤送液ポンプ
- 8 切り替えバルブ
- 9、17 高圧容器
- 10、19 恒温槽
- 11 圧力調整弁
- 12 流量計
- 18 ガラス窓

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. 7

C11D 7/08
7/26
7/32

識別記号

F I

C11D 7/08
7/26
7/32

テーマコード(参考)

7/60
17/00
F 2 6 B 5/04

(72)発明者 鈴木 哲雄
神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
(72)発明者 川上 信之
神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

7/60
17/00
F 2 6 B 5/04

(72)発明者 山形 昌弘
兵庫県高砂市荒井町新浜 2 丁目 3 番 1 号
株式会社神戸製鋼所高砂製作所内
F ターム(参考) 3B201 AA03 AB01 BB01 BB82 BB90
BB92 BB95 BB98 CC01 CC15
3L113 AA01 AB10 AC67 BA34 CB15
DA04 DA24
4H003 BA12 BA28 DA15 DB03 DC03
EA31 EB04 EB06 EB14 EB19
EB21 FA21